



Etude théorique de la structure de quelques complexes de Titane (IV) fluorés dérivés de dihydroxy acides benzoïques (Theoretical study of the structure of some fluoride complexes of titanium (IV) derivatives from dihydroxy benzoic acids)

Iman Aoues, Zahia Zizi*

Laboratoire de Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences Exactes, Université de Sidi Bel Abbes, BP 89, Sidi Bel Abbes, 22000 Algérie.

Received 16 May 2013, Revised 15 Dec 2013, Accepted 15 Dec 2013

* Courriel auteur. Email: z_zahia@yahoo.com

Abstract

The structures of some fluoride complexes of titanium (IV) derivatives from dihydroxy benzoic acids are studied by molecular modeling. The fluoride complexes of Ti (IV) were chosen for their high biological activity and oral dental interest. In fact, they are used in the prevention of tooth decay. We conducted using the powerful software for molecular mechanics calculations to minimize energy complexes of Ti (IV) and optimize their geometries. Calculations of molecular mechanics, semi-empirical theory of Extended Huckel (EHT) calculations have enabled access to the values of lengths and bond angles, torsion angles, loads, the coordinates of atoms that 'the total energy values. The results of calculation are in agreement with literature data and show the existence of an octahedral structure around the metal ion Ti (IV) of all complexes studied. The calculations have also shown that these structures are all more or less distorted. This approach by molecular modeling, is successful because it enabled us to find the crystallographic data without experience.

Keywords: dihydroxy-benzoic acids, fluorinated complexes of titanium (IV), molecular mechanics, Energy optimization, stability.

Résumé

Les structures de certains complexes de Titane (IV) fluorés dérivés de dihydroxy acides benzoïques sont étudiées par modélisation moléculaire. Les complexes fluorés de Ti (IV) ont été choisis pour leur grande activité biologique et leur intérêt bucco dentaire. En effet, Ils sont utilisés dans la prévention de la carie dentaire. Nous avons effectué à l'aide du logiciel puissant des calculs de la mécanique moléculaire pour minimiser les énergies des complexes de Ti (IV) et optimiser leurs géométries. Les calculs de la mécanique moléculaire, les calculs semi-empiriques de la théorie de Huckel Etendue (EHT), ont permis d'accéder aux valeurs des longueurs et angles de liaison, des angles de torsion, des charges, des coordonnées des atomes ainsi qu'aux valeurs d'énergie totale. Les résultats obtenus par calcul sont en accord avec les données de la littérature et montrent l'existence d'une structure octaédrique autour de l'ion métallique Ti (IV) de tous les complexes étudiés. Les calculs ont montrés aussi que ces structures sont toutes plus ou moins distordues. Cette approche par modélisation moléculaire, s'avère fructueuse puisqu'elle nous a permis de retrouver les données cristallographiques sans avoir recours à l'expérience.

Mots Clés : Acides dihydroxy-benzoïques, Complexes fluorés de titane(IV), Mécanique moléculaire, Optimisation de l'énergie, Stabilité.

Introduction

La mécanique moléculaire a été appliquée avec succès aux molécules organiques [1-4]. Son succès lui permis d'être rapidement transposée à l'étude structurale des composés inorganiques [5-13]. Andrews [14] a été l'investigateur dans ce domaine; il a développé des calculs permettant de déterminer les forces qui régissent les interactions entre les atomes constituant une molécule. L'énergie du système pourra alors être calculée et minimisée, conduisant ainsi à la conformation moléculaire la plus stable. Les calculs par mécanique moléculaire, permettent de déterminer la géométrie la plus stable et les paramètres structuraux relatifs à cette géométrie tels que les longueurs de liaison, les angles de liaison et l'énergie stérique. Les charges, les coordonnées des atomes sont déterminées par la méthode de Huckel étendue (EHT). Cette méthode proposée par Hofmann [15], puis modifiée par Anderson [16] et enfin reformulée par Calzaféri [17], a été largement utilisée comme méthode semi- empirique [18,19]. Dans cet article, nous avons étudié les structures d'une série de complexes de Ti (IV) fluorés dérivés dihydroxy acides benzoïques, en utilisant les calculs de mécanique moléculaire et les calculs semi-empiriques par la méthode de Huckel étendue (EHT). Ces composés; synthétisés

et caractérisés par Finidori [20]; ont été choisis pour leur grande activité contre les caries dentaires [20] et anticancéreuse [21]. Les complexes de titane ont été utilisés aussi dans le domaine de catalyse [22].

2. Expérimental :

2.1. Les complexes étudiés:

Les formules des complexes de Ti (IV) fluorés dérivés dihydroxy acides benzoïques tirés de la littérature [20] :

I = $[\text{Ti F}_2 (\text{L}_1)_2]$, L_1 = acide dihydroxy-2,3- benzoïque .

II = $[\text{Ti F}_2 (\text{L}_2)_2]$, L_2 = acide dihydroxy-3,4- benzoïque

Nous proposons aussi d'étudier un troisième complexe;

III = $[\text{Ti F}_2 (\text{L}_3)_2]$, L_3 = acide dihydroxy-2,4- benzoïque et le comparer avec la série étudiée par Finidori [20].

2.2. Méthode de calculs :

L'optimisation de la géométrie et la minimisation de l'énergie des complexes; $[\text{Ti F}_2 (\text{L}_1)_2]$, $[\text{Ti F}_2 (\text{L}_2)_2]$ et $[\text{Ti F}_2 (\text{L}_3)_2]$, sont effectuées par des calculs de la mécanique moléculaire. Le logiciel utilisé est Hyperchem (Hypercube Inc. Canada). Les calculs exécutés à l'aide de l'algorithme à gradient conjugué de Fletcher Reeves [23,24], en utilisant le champ de force MM+, ont convergé vers une limite finie. Pour tous les complexes de Ti (IV) étudiés, les gradients résiduels ne dépassent pas $0.01 \text{ Kcal.mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$. Nous avons déterminé pour les géométries les plus stables l'énergie stérique, les longueurs et les angles de liaison. Après l'optimisation de la géométrie et la minimisation de l'énergie de ces complexes, nous avons effectué les calculs semi-empiriques par la méthode étendue de Huckel (EHT) pour les structures les plus stables de tous les composés étudiés dans ce travail. Les calculs de cette méthode permettent d'aboutir aux valeurs des charges et des coordonnées des atomes.

3. Résultats et Discussions :

3.1. Calculs par mécanique moléculaire :

Nous avons appliqué des calculs de la mécanique moléculaire à chaque conformère afin d'optimiser la géométrie de ces complexes et minimiser leurs énergies. Les calculs théoriques permettent d'obtenir la conformation la plus stable, qui a une basse énergie.

Les conformations les plus stables des différents complexes de Ti (IV) fluorés sont représentées sur les figures (1-3), avec les énergies stériques et les gradients résiduels correspondants.

Après la comparaison des énergies stériques de ces complexes, nous remarquons que c'est le complexe $[\text{Ti F}_2 (\text{acide dihydroxy-2,3- benzoïque})_2]$ qui possède la structure la plus stable.

Les valeurs des angles de liaison et des longueurs de liaison pour les géométries les plus stables sont consignées dans les tableaux (1-6).

L'étude de ces géométries montre que les complexes de Titane (IV) dérivés des différents ligands, présentent une grande structure octaédrique. Ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [20,25].

Les énergies stériques calculées pour l'ensemble des complexes, s'avèrent plus élevées que celles obtenues par Lin [26] pour les complexes de Fe(III). Cette différence est probablement due aux valeurs élevées des énergies de Van Der Waals, les énergies électrostatiques sont elles négligeables.

Les distances des liaisons Ti-O et Ti-F, calculées théoriquement par mécanique moléculaire, concordent avec les données de la littérature [27] et des données cristallographiques [28].

3.2. Etude de la géométrie des complexes :

3.2.1. Etude de la géométrie du complexe de Ti(IV) dérivé de l'acide dihydroxy-2,3-benzoïque (L_1) :

La conformation la plus stable du complexe $[\text{Ti F}_2 (\text{acide dihydroxy-2,3- benzoïque})_2]$ (Fig.1) montre que le ligand se lie à l'ion métallique Ti(IV) par l'oxygène du groupement carboxyle et par l'oxygène de la fonction hydroxyle en position ortho (Fig.1). Les deux atomes d'oxygène de la fonction carboxyle des deux ligands O(6), O(7) occupent les positions axiales. Les deux autres oxygènes du groupement hydroxyle des deux ligands O(3), O(4) avec les deux atomes de fluor F(2), F(5), occupent les positions équatoriales. Les atomes de fluor F(2)_{eq} et F(5)_{eq} sont en position cis (Fig.1).

3.1.2. Etude de la géométrie du complexe de Ti(IV) dérivé de l'acide dihydroxy-3,4-benzoïque (L_2) :

La géométrie la plus stable du complexe $[\text{Ti F}_2 (\text{acide dihydroxy-3,4- benzoïque})_2]$ (Fig.2), indique que le ligand est bidenté, il se lie à l'ion métallique Ti(IV) par les deux oxygènes des hydroxyles en position ortho (Fig.2). L'atome de fluor F(2) et l'atome d'oxygène O(4) du groupement hydroxyle du premier ligand occupent les positions axiales et les trois autres oxygènes O(3), O(6) et O(7) des groupements hydroxyles des deux ligands et le second atome de fluor F(5) occupent les positions équatoriales (Fig.2).

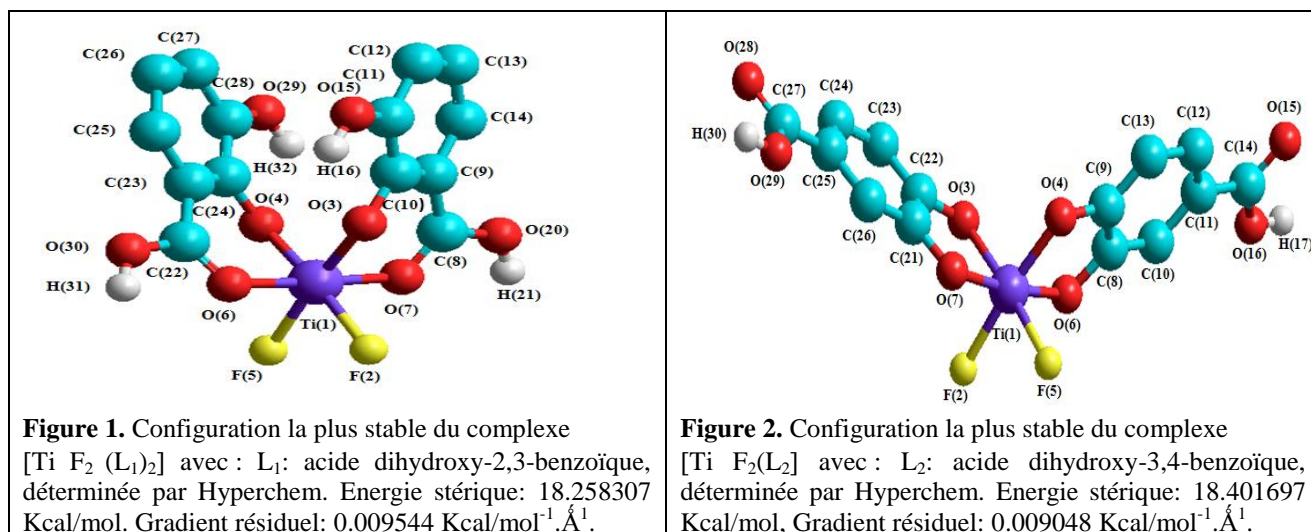


Tableau 1: Longueurs de liaison pour le complexe [Ti F₂ (L₁)₂].

Atomes	Longueurs de liaisons calculées (Å)	Longueurs de liaison dans la littérature (Å)
Ti(1)-F _{eq} (2)	2.046	1.83 [28]
Ti(1)-O _{eq} (3)	1.944	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-O _{eq} (4)	1.944	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-F _{eq} (5)	2.046	1.83 [28]
Ti(1)-O _{ax} (6)	1.946	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-O _{ax} (7)	1.946	1.90-2.00 [27]

Tableau 2: Angles de liaison pour le complexe [Ti F₂ (L₁)₂].

Atomes	Angles de liaison (degrés)	Atomes	Angles de liaison (degrés)
F _{eq} (2)-Ti(1)-O _{eq} (3)	88.135	O _{eq} (4)-Ti(1)-O _{ax} (6)	89.476
F _{eq} (2)-Ti(1)-O _{eq} (4)	174.513	O _{eq} (4)-Ti(1)-O _{ax} (7)	89.121
F _{eq} (2)-Ti(1)-F _{eq} (5)	86.422	F _{eq} (5)-Ti(1)-O _{ax} (6)	90.728
F _{eq} (2)-Ti(1)-O _{ax} (6)	90.848	F _{eq} (5)-Ti(1)-O _{ax} (7)	90.888
F _{eq} (2)-Ti(1)-O _{ax} (7)	90.706	O _{ax} (6)-Ti(1)-O _{ax} (7)	177.824
O _{eq} (3)-Ti(1)-O _{eq} (4)	97.347	Ti(1)-O _{eq} (3)-C(10)	119.661
O _{eq} (3)-Ti(1)-F _{eq} (5)	174.551	C(8)-O _{ax} (7)-Ti(1)	125.047
O _{eq} (3)-Ti(1)-O _{ax} (6)	89.095	Ti(1)-O _{eq} (4)-C(24)	119.699
O _{eq} (3)-Ti(1)-O _{ax} (7)	89.435	C(22)-O _{ax} (6)-Ti(1)	125.059
O _{eq} (4)-Ti(1)-F _{eq} (5)	88.097		

Tableau 3: Longueurs de liaison pour le complexe [Ti F₂(L₂)].

Atomes	Longueurs de liaisons calculées (Å)	Longueurs de liaison dans la littérature (Å)
Ti(1)-F _{ax} (2)	2.045	1.83 [28]
Ti(1)-O _{eq} (3)	1.955	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-O _{ax} (4)	1.955	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-F _{eq} (5)	2.045	1.83 [28]
Ti(1)-O _{eq} (6)	1.954	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-O _{eq} (7)	1.954	1.90-2.00 [27]

3.1.3. Etude de la géométrie du complexe de Ti(IV) dérivé de l'acide dihydroxy-2,4-benzoïque (L₃) :

La conformation la plus stable du complexe [Ti F₂ (acide dihydroxy-2,4-benzoïque)₂] (Fig.3), montre que Le ligand est bidenté, il se lie à l'ion métallique Ti(IV) par l'oxygène du carboxyle et par l'oxygène de l'hydroxyle en position ortho (Fig.3). L'atome d'oxygène O(2) du carboxyle du premier ligand et l'atome d'oxygène O(3) de l'hydroxyle du second ligand occupent les positions axiales; alors que les deux atomes de fluor F(4) et F(6),

l'atome d'oxygène O(5) du groupement hydroxyle du premier ligand et l'atome d'oxygène O(7) du carboxyle du second ligand occupent eux les positions équatoriales. Les deux atomes de fluor F(4)_{éq} et F(6)_{éq} sont en position cis (Fig.3).

Tableau 4: Angles de liaison pour le complexe [Ti F₂(L₂)].

Atomes	Angles de liaison (degrés)	Atomes	Angles de liaison (degrés)
F _{ax} (2)-Ti(1)-O _{eq} (3)	90.463	O _{ax} (4)-Ti(1)-F _{eq} (5)	90.515
F _{ax} (2)-Ti(1)-O _{ax} (4)	173.00	O _{ax} (4)-Ti(1)-O _{eq} (6)	81.799
F _{ax} (2)-Ti(1)-F _{eq} (5)	87.536	O _{ax} (4)-Ti(1)-O _{eq} (7)	92.873
F _{ax} (2)-Ti(1)-O _{eq} (6)	91.626	F _{eq} (5)-Ti(1)-O _{eq} (6)	93.930
F _{ax} (2)-Ti(1)-O _{eq} (7)	93.897	F _{eq} (5)-Ti(1)-O _{eq} (7)	91.561
O _{eq} (3)-Ti(1)-O _{ax} (4)	92.252	O _{eq} (6)-Ti(1)-O _{eq} (7)	172.373
O _{eq} (3)-Ti(1)-F _{eq} (5)	172.918	C(21)-O _{eq} (7)-Ti(1)	113.751
O _{eq} (3)-Ti(1)-O _{eq} (6)	92.916	Ti(1)-O _{ax} (4)-C(9)	113.666
O _{eq} (3)-Ti(1)-O _{eq} (7)	81.794	Ti(1)-O _{eq} (3)-C(22)	113.672

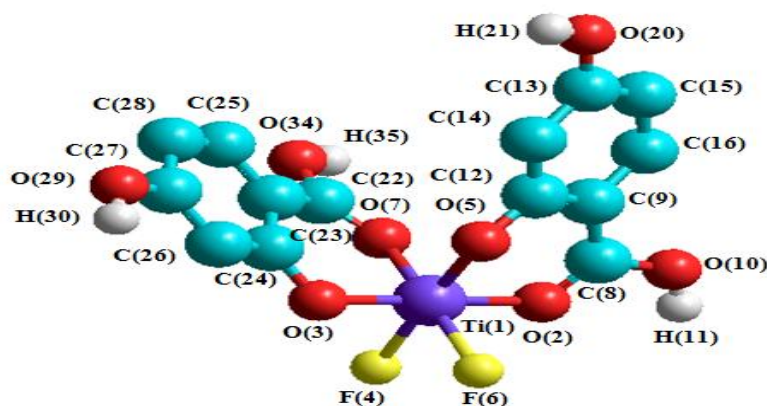


Figure 3. Configuration la plus stable du complexe [Ti F₂(L₃)₂] avec : L₃: acide dihydroxy-2,4-benzoïque, déterminée par Hyperchem. Energie stérique: 19.506594 Kcal/mol, Gradient résiduel: 0.008280 Kcal/mol⁻¹.Å¹.

Tableau 5: Longueurs de liaison pour le complexe [Ti F₂(L₃)₂].

Atomes	Longueurs de liaisons calculées (Å)	Longueurs de liaison dans la littérature (Å)
Ti(1)-O _{ax} (2)	1.944	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-O _{ax} (3)	1.942	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-F _{eq} (4)	2.046	1.83 [28]
Ti(1)-O _{eq} (5)	1.943	1.90-2.00 [27]
Ti(1)-F _{eq} (6)	2.046	1.83 [28]
Ti(1)-O _{eq} (7)	1.944	1.90-2.00 [27]

Tableau 6: Angles de liaison pour le complexe [Ti F₂(L₃)₂].

Atomes	Angles de liaison (degrés)	Atomes	Angles de liaison (degrés)
O _{ax} (2)-Ti(1)-O _{ax} (3)	178.673	F _{eq} (4)-Ti(1)-O _{eq} (5)	175.784
O _{ax} (2)-Ti(1)-F _{eq} (4)	89.945	F _{eq} (4)-Ti(1)-F _{eq} (6)	87.224
O _{ax} (2)-Ti(1)-O _{eq} (5)	91.226	F _{eq} (4)-Ti(1)-O _{eq} (7)	88.781
O _{ax} (2)-Ti(1)-F _{eq} (6)	89.293	O _{eq} (5)-Ti(1)-F _{eq} (6)	88.740
O _{ax} (2)-Ti(1)-O _{eq} (7)	89.462	O _{eq} (5)-Ti(1)-O _{eq} (7)	95.279
O _{ax} (3)-Ti(1)-F _{eq} (4)	89.664	F _{eq} (6)-Ti(1)-O _{eq} (7)	175.817
O _{ax} (3)-Ti(1)-O _{eq} (5)	89.075	C(12)-O _{eq} (5)-Ti(1)	120.702
O _{ax} (3)-Ti(1)-F _{eq} (6)	89.422	Ti(1)-O _{ax} (3)-C(24)	121.175
O _{ax} (3)-Ti(1)-O _{eq} (7)	91.796	Ti(1)-O _{ax} (2)-C(8)	125.441

3.2. Degrés de distorsion :

Les degrés de distorsion des complexes (tableau 7) sont calculés à l'aide de l'équation (1) bien connue dans la littérature [29]:

$$\Delta l = (1/n)\Sigma[(R_i-R)/R]^2 \quad (1)$$

Δl désigne le degré de distorsion, R_i la distance de la liaison M-X (X atome lié à l'ion métallique), R est la moyenne des distances M-X et n, le nombre de liaisons autour de l'atome central.

Les degrés de distorsion des octaèdres entourant Ti(IV) (tableau 7), nous renseignent sur l'état de déformation de la structure des complexes de Ti(IV). Dans cette série des complexes, c'est le $[Ti F_2 (L_3)_2]$ qui présente la plus grande distorsion. Ces déformations sont plus ou moins faibles vu que les valeurs des degrés de distorsion sont faibles (tableau 7).

Tableau 7: Degrés de distorsion des complexes de Ti(IV) dérivés des différents ligands.

Complexe	Métal central	Distorsion ($\Delta l \cdot 10^4$)
$[Ti F_2 (L_1)_2]$ L ₁ : acide dihydroxy-2,3- benzoïque	Ti (IV)	5.759
$[Ti F_2 (L_2)_2]$ L ₂ : acide dihydroxy -3,4- benzoïque	Ti(IV)	4.632
$[Ti F_2(L_3)_2]$ L ₃ : acide dihydroxy -2,4- benzoïque	Ti(IV)	6.003

3.3. Calculs semi empiriques :

Ensuite, nous présentons les charges et les coordonnées des atomes pour ces complexes (tableau 8-10), calculée par la théorie de Huckel étendue (EHT). Elles sont faibles pour l'ensemble des complexes et s'accordent bien avec celles de la littérature [30]. Par ailleurs comme les charges atomiques sont faibles, elles génèrent une contribution électrostatique négligeable.

Tableau 8 : Charges et coordonnées des atomes dans le complexe $[Ti F_2 (L_1)_2]$.

Atome	Z	Charge	Coordonnées (Angström)		
			X	y	z
1	22	3.643	1.846	0.367	-0.064
2	9	-0.930	3.272	1.393	-1.113
3	8	-1.217	0.498	1.286	-1.122
4	8	-1.217	0.630	-0.693	1.021
5	9	-0.930	3.398	-0.494	0.954
6	8	-1.016	1.744	1.798	1.252
7	8	-1.016	1.874	-1.066	-1.379

Tableau 9: Charges et coordonnées des atomes dans le complexe $[Ti F_2 (L_2)_2]$.

Atome	Z	Charge	Coordonnées (Angström)		
			X	y	z
1	22	3.567	1.423	0.714	0.202
2	9	-0.929	2.329	2.529	0.461
3	8	-1.153	-0.290	1.598	-0.118
4	8	-1.154	0.599	-1.059	0.187
5	9	-0.929	3.283	-0.130	0.308
6	8	-1.145	1.090	0.545	2.120
7	8	-1.144	1.513	0.798	-1.74779

Tableau 10: Charges et coordonnées des atomes dans le complexe $[Ti F_2 (L_3)_2]$.

Atome	Z	Charge	Coordonnées (Angström)		
			X	y	z
1	22	3.616	1.007	-1.588	-0.775
2	8	-1.021	2.522	-1.565	0.443
3	8	-1.211	-0.504	-1.656	-1.994
4	9	-0.930	2.257	-2.088	-2.316
5	8	-1.212	-0.227	-1.248	0.686
6	9	-0.930	0.792	-3.594	-0.430
7	8	-1.022	1.327	0.286	-1.179

Conclusion

L'étude théorique des structures des complexes de Titane (IV) fluorés permet de déterminer la configuration moléculaire la plus stable qui pouvant agir efficacement contre les caries. En outre, Les résultats du calcul théorique, reproduisent aussi bien que possible les valeurs obtenues par la méthode cristallographique pour des composés apparentés. Nous avons effectué les calculs de la mécanique moléculaire pour déterminer la conformation la plus stable de ces complexes. Les données obtenues par le calcul de mécanique moléculaire et par la méthode de Huckel étendue (EHT) tombent dans la même gamme avec ceux trouvés dans la littérature et les données cristallographiques.

Les résultats indiquent que le complexe [Ti F₂ (acide dihydroxy-2,3-benzoïque)₂] est plus stable que les complexes; [Ti F₂ (acide dihydroxy-3,4- benzoïque)₂] et [Ti F₂ (acide dihydroxy-2,4- benzoïque)₂]. Les résultats ont révélé aussi, l'existence de structure octaédrique pour tous les complexes de Ti(IV) fluorés étudiés. Les calculs ont montré que ces structures sont toutes plus ou moins distordues.

Les résultats obtenus pour le complexe de Ti(IV) dérivé de l'acide dihydroxy-2,4-benzoïque (L₃) sont comparables à celles des deux autres complexes étudiés. Ce complexe s'encadre bien dans la série des complexes étudiés dans la littérature et qui ont fait objet de l'invention du Professeur C. Finidori, publiée par The World Intellectual Property Organization, sous le numéro WO/01/005797, en 2001.

Cette approche par modélisation moléculaire, s'avère fructueuse puisqu'elle nous a permis de retrouver les données cristallographiques sans avoir recours à l'expérience.

Références

1. Rameau J.P., Robinet G. et Devillers J., *J. Mol. Model.*, 4 (1998) 417.
2. Bierbach U. et Farrell N., *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 3657.
3. SAITO Y., *J. Mol. Struct.*, 126 (1985) 461.
4. Hancock R.D. et Martell A. E., *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1875.
5. Pozigun D.V., KUZ' MIN V.W. et KAMALOV G. L., *Russ. Chem. Rev.*, 59 (1990) 1093.
6. Zinelabidine A., Bouraoui A., Mhenni F., Blaive B. et Gallo R., *J. Mol. Struct.*, 286 (1993) 267.
7. Coelho L.W., Junqueira G.M.A., Herrera J.O.M. et S.de Machado P., *Quim. Nova*, 22(3) (1999) 396.
8. Blaive B., Legsai G. et Lai R., *J. Mol. Struct.*, 354 (1995) 245.
9. Jemmis E.D. et Sharma P.K., *J. Mol. Graph. Model.*, 19(2) (2001) 256.
10. Sternberg U., Koch F.T., Brauer M., Kunert M. et Anders E., *J. Mol. Model.*, 7(4) (2001), 54.
11. Slocik J.M., Kortés R.A. et Shepherd R.E., *Metal-Based Drugs*, 7 (2000), 67.
12. Miao T.F., Li S., Chen J.C., Wang N.L., Zheng K.C., *Dalton Trans.*, 42 (2013) 2463.
13. Kochnev V.K., Charkin O.P., Klimenko N.M., *R. J. Inorg. Chem.*, 58(2) (2013) 166.
14. Andrews D.H., *Phys. Rev.*, 36 (1930) 544.
15. Hoffman R., *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397.
16. Anderson A.B., Hoffman R., *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 4271.
17. Calzaferri G., Fross L. et Kamber I., *J. Chem. Phys.*, 93 (1989) 5366.
18. Clementi E. et Roetti C., *Roothan- Hrtree-fock Atomic Wavefunction, Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14 (1974) 177.
19. Prosnec M. H., Janiak C. et Brintzinger H.H., *Organometallics*, 11 (1992) 4036.
20. Finidori C., *World Intellectual Property Organization*, WO/01/005797, (2001).
21. Burgess J. et Parsons A.S., *Applied organometallic chemistry*, 7(5) (1993) 343-351.
22. Go M.J., Lee J.M., Lee K.M., Oh C.H., Park K.H., Kim S.H., Kim M., Park H.R., Park M.H., Kim Y., Lee J., *Polyhedron*, 67 (2014) 286
23. Cobri P.P., Massabni A.C., Moreira A.G., Medrano F.J., Jasiulionis M.G., Costa-Neto C.M., *Can. J. Chem.*, 83 (2005) 104.
24. Brudzinska I., Mikata Y., Obata M. et Ohtsuki C.S., *Bioorg. Med. (Print)*, 14(10) (2004) 2533.
25. Jeske P., Haselhorst G., Weyhermueller T., Wieghardt K., Nuber B., *Inorg. Chem.*, 33(11) (1994) 2462.
26. Lin W., Welsh W.J., Harris W.R., *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 884.
27. Brohan L., Nunzi J.M., *Action Concertée Energie (PEI)*, (2004).
28. Giraudet J., *thèse de doctorat.*, Université Blaise Pascal (2002).
29. Wang Q., Xu X., Wang X., *Acta Cryst.*, C49 (1993) 464.
30. Shen J., Wong C.F., Subramanian S., Albright T.A., McCammon J.A., *J. Comput. Chem.*, 3 (1990) 346.

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>